#### Translation of Japan Patent Pre-grant Publication No. 58-13682

IPC Code: C09J 7/02

Pre-grant Publication Date 1/26/1983

Kind Code: A

Application No. 56109972 Filing Date 7/16/1981

Title of the Invention: Pressure-Sensitive Adhesive Layer

#### Abstract

PURPOSE: To provide a pressure-sensitive adhesvie layer having low initial bond strength and high increasing rate of adhesivity with time after the contact bonding, and consisting of a pressure-sensitive adhesive layer and a dispersion layer dispersed with hardly adhesive non-porous solid particles having smaller particle diameter than the thickness of the pressure-sensitive adhesive layer.

CONSTITUTION: The objective adhesive layer is obtained by applying a dispersion layer dispersed uniformly with hardly adhesive non-porous solid particles (e.g. calcium carbonate, aluminum hydroxide, etc.) having an average particle diameter of <10  $\mu$  (preferably  $\leq 6\,\mu$ ) and particle diameter of smaller than he thickness of the pressure-sensitive adhesive layer, to the surface or in the surface layer of a pressure-sensitive adhesive layer (e.g. rubber-based adhesive, acrylic adhesive, vinyl acetate adhesive, etc.). The above particle is preferably a solid particle which is hardly collapsible under the contact bonding conditions.

COPYRIGHT: (C)1983, JPO&Japio

□ 日本国特許庁 (JP)

①特许出願公開

20 公開特許公報 (A) 昭58—13682

C 09 J 7/02 10 1 7/02 発明の数 1

審査請求 未請求

(全11頁)

◎感圧接着剤層 カルカー、モビルトー

願 昭56-109972

药物者,致药合含蓝石运输,换聚制度,参与产

The second of the second of the second

②出 願 昭56(1981)7月16日

魚津市新金屋1-9-11

⑪出 願 人 日本カーバイド工業株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目3 ~番1号

创代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

# 일본특허청(JP)

# 공개특허공보(A) 소58-13682

## 감압접착제층

## 명 세 서

- 1. 발명의 명칭 감압접착제충
- 2. 특허청구범위
- 1. 감압접착제충의 두꼐 미만인 입경(粒徑)으로 평균입경이  $10\mu$ 미만이며 또한 이접착성(離接着性)의 비중공 고체입자가 일제히 분산된 고체입자의 분산충을 감압접착제충의 한쪽 표면 내지 표면충으로 갖는 것을 특징으로 하는 감압접착제충.
- 2. 비중공고체입자의 평균입경이 약6μ이하인 특허청구범위 제1항 기재(記載)의 감압접착제충.
- 3. 비중공고체입자가 압착조건하에서 부서지거나 찌그러지지 않는 고체입자인 특허청구의 범위제1항 기재의 감압접착제충.

## 3. 발명의 상세한 설명

■ 본발명은 감압접착제층에 관한 것으로,

예를 들면 감압접착 시트狀 구조물의 감압접착제충으로서 이용할 때 피첩착기체(被貼着氣體)의 표면에 첩착(貼着)함에 있어서, 첩착 위치를 쉽게 맞추고 또한 필요에 따라서 소망첩착부위에의 수정이동이나 첩착不全 예를 들면 주름, 기포등의 발생을 피하기 위해 수정이동 등을 가능하게 하기에 충분한 작은 초기 접착성을 나타낸다. 게다가 압착후의 경시적(經時的)인 접착력 중대율 및 중대한 접착력의 값이 현저히 크며 압착후의 표면상태가 메끄럽고, 더우기 제조가 쉬운 점 등의 독특한 개선 제성능을 발휘할 수 있는 감압접착제충에 한한다.

또한 본발명은 감압접착제층의 두꼐 미만의 입경으로 그 평균입경이  $10\mu$ 미만이며 이접착성의 비중공고체입자가 일제히 분산한 고체입자의 분산층을 감압접착증의 적어도 한쪽표면 내지, 표면층으로 갖는 것을 특징으로 하는 감압접착제층에 관한 것이다.

예를 들면 태이프, 필름, 시트狀 등과 같은 기재의 표면에 감압접착제충을 갖는 감압접착시트상 구조물은 알려져 있으며, 예를 들면 간판용도, 자동차, 건축물 등의 장식·표시용도, 자동차· 콘테이너 등의 Fleet-making용도나 그 외의 넓은 이용분야에 있어서 괴첩착기체의 표면에 접착이용되고 있다.

이같은 감압접착제충은 그 초기접착력이 충분히 크며 피협착기채의 표면에 첩착하는 숙련을 필요로 하는데 숙련자에게 있어서도 더욱 소망접착부위에 한번에 정확히 접착하는 일은 매우 어려우며 접착위치가 어긋나기 쉽다. 그 때문에 소망접착부위의 수정이동이나 첩착不全, 예를 들면 주름 기포생성 등의 발생회피를 위한 수정이동 등 적정부위의 수정부착이나 이동이 필요하게 되나 기재의 변형·파단이나 주름의 발생 등 트러블을 일으키는 경우가 많다. 이같은 트러블은 특히 큰사이즈의 감압접착시트상 구조물의 접착에 있어서 보다 큰 트러블이 된다. 위에서 설명한 바와 같은 감압접착제충에 있어서의 기술과제를 해결하기 위해서 감압접착제충의 바람직한 접착력을 실질적으로 저하시키지 않고 그 초기접착력만을 줄이려는 시도도 다소 제안되어 온 것으로 알려져 있다.

.

이같은 제안의 하나로서 特公昭 44-3120호에는 접착재층이 적어도 한쪽의 표면상에 균일하게 분포된 작고 깨지기 쉬운 또는 부서질 가능성이 있는 비접착성 돌기를 갖는 것을 특징으로 하는 점착성접착재층이 제안되고 있다. 이 재안에 의하면 요소-포름알데히드 수지와 같은 수지류의 중공 미소기구나 중공 유리미소기구와 같이 깨어지기 쉽거나 부서질 가능성이 있는 비접착성의 중공미소기구를 접착제층의 적어도 한쪽 도면상에 균일하게 분포시켜 초기접착력을 저하시키고 피첩착기채 압착에 있어서 중공미소기구가 분열 혹은 찌그러지게 되어 접착재층의 접착력을 발현시킨다. 또 이 제안에 의하면 미소기구의 직경이 약간 변동하는 것은 허용될 수 있으나, 약40~약100미크론(µ, micron)의 범위가 최량임을 알 수 있다.

다른 제안으로 特公昭 44-17040호에는 최소 15미크론의 높이를 갖는 소돌기 높이의 적어도약4분의 1의 높이에 연속적인 비접착성의 약한 보호외피로 하나하나가 덮여져 있는 소돌기의 균일한 패턴과 그것을 개개로 나누고 있는 개재적인 평탄한 접착면에 의해, 자갈을 뿌려놓은 듯한 윤곽을 갖고 있는 연속적인 접착제충을 함유하고 접착제 수용체 작업표면상을 적정한 위치까지활동(滑動)시켜 얻을 수 있으며 또한 단순히 가압하는 것만으로 그 위치에 접착적으로 붙을 수 있는 접착시트가 알려져 있다.

그렇기는 하지만 이러한 중래의 제안에서는 압착시의 접착력에 실질적인 악영향을 주는 일없이 초기접착력을 만족시킬 수 있는 정도로 작게 하는 것은 어려우며 초기접착력을 만족시킬 수 있을 정도로 적게 하면 압착접착력에 실질적인 악영향을 주는 트러블이 생기게 된다.

더우기 前者에 있어서의 부서지기 쉬운 또는 깨질 가능성이 있는 중공미소기구 및 후자에 있어서의 비접착성의 약한 보호외피는 그것들을 파괴할 수 있는 압력조건하에서 압착하더라도 비교적 크며 접착제충 속으로 분산되기 어려운 파편상체(破片狀體)로서, 접착체의 첩착측 표면에 잔류하기 쉬우며 압착 후의 접착력 중대에 현저한 악영향을 미치는 것을 알 수 있다.

또한 이러한 파편상채가 압착후의 표면상태를 악화시키며, 매끄러운 표면상태를 부여하기 어려운 트러블이 있으며, 게다가 전자에 있어서는 중공기구의 각각을 접착재충의 표면부분에 일부 매몰시키고 잔부돌출한 상태로 분포시키는 일이 실제적으로 곤란하며 그 재조가 어렵다는 결함이 있으며 후자의 경우, 그 재조는 한충 곤란 또한 번잡하게 되는 불이익이 있다.

본 발명자 등은 상술에서와 같이 종래 제안의 결함 내지 불이익을 극복할 수 있는 감압접착제충을 제공할 수 있는 연구를 계속해 왔다.,

그 결과 종래제안에 공통하는 께지기 쉬운 혹은 찌그러질 가능성이 있는 비접착성의 소돌기를 접착제충표면에 설치한다고 하는 기술사상에서 떨어져, 잘 깨지지 않고 찌그러지지 않는 고체입자, 즉 평균입경이 종래제안에 비하여 상당히 적고 압착시의 압력에 의해서 파괴되지 않고 견딜 수 있을 정도로 충분히 적은 평균입경을 가지며 실질적으로 비중공의 이접착성 고체입자의 분산충을 감압접착제충의 표면상 내지 표면충에 설치하는 일에 의해서 상술과 같은 결함 내지 불이익이 일제히 극복될 수 있음을 발견했다.

본 발명자 등의 연구에 의하면 감압접착제충 두께 미만의 입경으로 그 평균입경이 10μ미만이며 또한 이접착성의 비중공고채입자가 일제히 분산된 고체입자의 분산충을 감압접착제충의 적어도 한쪽 표면 내지 표면충으로 갖는 감압접착제충은 피첩착기체표면의 소망첩착부위에 첩착위치를 맞추기가 쉬우며 또한 필요에 따라서 소망접착부위의 위치수정 이동이나 첩착不全 예를 들면 주름이나 기포발생 회피 등이 충분히 가능하도록 개선된 작은 초기접착성을 가지는 것을 발견하였다.

특히 실시에 및 비교에를 들어 나타낸 것과 같이 압착 후의 경시적인 접착력 증대율 및 접착력이 비교적 단시간에 현저히 커지며 압착 후의 표면상태가 매끄럽다고 하는 예상 외의 작용효과를 달성시킬 수 있음을 알게 되었다. 또한 종래법에 비해 용이하고 간단한 수단으로 상기의 뛰어난 감압접착제충을 공업적으로 유리하게 제조할 수 있음을 알게 되었다.

상기접착력 증대율이 현저히 커지는 이유는 명확하지는 않으나 본발명에서 사용하는 고체입자가 상기의 특정 미세입자 크기조건을 충족시키고 또한 비중공 고체입자이기 때문에 종래제안의 고체입자와는 달리 일반적인 압착조건하에서 잘 깨지지않고 찌그러지지 않는 고체입자로서 존재하기 때문에 압착조작에 의해 감압접착제충 속에 침입때몰분산하는 경향(마이그래이션 경향)이 큰 것이 주원인 중 하나라고 추측하고 있다. 물론 본발명이 이 같은 추측에 의해 제약되는 것은 아니다. 후에 비교예에서 나타낸 것과 같이 본발명의 특정 미세입자크기 조건을 만족시키는 비중공고체입자를 접착제충의 충전재로서 해당 충에 균일하게 배합한 경우에는 초기접착성의 소망의 저하를 달성하는 것은 불가능하다.

따라서 본발명의 목적은 개선된 감압접착채충을 제공하는 데 있다.

본 발명의 상기 목적 및 그외 많은 다른 목적과 이점은 이하의 기재에서 한층 명확하게 될 것이다. 감압접착재층으로서는 각종의 접착제가 알려져 있으며 본발명에 이용할 수 있다. 바람직하게는 실온에서 점착성을 나타내는 일반적으로 점착제로 칭해지는 타입의 접착제를 이용하는 것이 좋다. 이같은 감압접착제의 예로서는 고무계 접착제, 아크릴계 접착제, 초산비닐계 접착제, 우래단계 접착제, 그 외 접착재 및 그들의 적당한 혼합계 접착제를 들 수 있다.

상기의 고무계 접착제로서는 예를 들면 천연고무, 이소프렌고무, 스틸렌부타디앤고무, 스틸렌부타디앤공중합체, 스틸렌이소블록공중합체, 부틸고무, 폴리이소부틸렌, 실리콘고무, 폴리비닐이소부틸에대르, 클로로프렌고무, 니트릴고무 등으로 이루어지는 것 및 그들의 혼합물 혹은 그들의 적어도 한 종류를 주성분으로 하는 것들을 예시로 들 수 있다. 또 분자간에 가교구조를 갖는 것도 바람직하게 이용할 수 있다.

또 아크릴계 접착제로서는 예를 들면 아크릴산몌틸, 아크릴산에틸, 아크릴산-n-프로필, 아크릴산-iso-프로필, 아크릴산-n-부틸, 아크릴산-tert-부틸, 아크릴산아미르, 아크릴산뼥실, 아크릴산옥틸, 아크릴산2-에틸핵실, 아크릴산운데실, 아크릴산라우릴 등의 아크릴산에스테르 및 메타크릴산에스테르 등과 같이 아크릴 혹은 메타크릴계 성분을 적어도 한종류 함유하고 있으며, 더우기 공중합용단량채로서 (메타)아크릴산, (이하 「(메타)아크릴산」등의 표현은 아크릴산, 혹은 메타아크릴산을 의미한다.) 이타콘산? 크로톤산, 말래인산, 無水말레인산, 말래인산부틸 등의 카르복실기함유 모노머 : (메타)아크릴산2-히드록시에틸, (메타)아크릴산2-히드록시프로필, 알릴알콜 등의 수산기함유 모노머 : (메타)아크릴아미드, N-에틸(메타)아크릴아미드 등의 아미드기함유모노머 : N - 메틸롤(메타)아크릴아미드, 디메틸올(메타) 아크릴아미드 등의 메틸롤기함유모노머-: 아미노에틸(메타)아크릴레이토, 디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이토, 디메틸아미노에틸(메타)아크릴 -레이토, 비닐피리딘 등의 아미노기함유 모노머 : 나아가서는 에틸렌, 프로필렌, 스티렌, 초산비닐 등의 비관능성 모노머 등을 포함하고 있어도 좋은 단독중합체, 공중합체, 가교된 공중합체 및 그들의 혼합물 혹은 그들의 적어도 한종류를 주성분으로 하는 것을 예로 들 수 있다. 더우기 상기 초산비닐계 접착재의 예로서는 폴리초산비닐, 혹은 에틸렌, 염화비닐 등 공중합가능단량체와 초산비닐과의 공중합체 등으로 이루어진 것 및 그들의 혼합물 혹은 그들의 적어도 한종류를 주성분으로 하는 것을 예시할 수 있다.

또 상기 우례탄계 접착제의 예로서는 트리페닐메탄 - p, p', p" - 트리이소시아네이트, 핵사메틸 -렌디이소시아네이트, 디패닐메탄-4, 4' - 디이소시아네이트, 톨루엔디이소시아네이트 등의 이소시 -아네이트와 활성수소원자를 갖는 화합물, 예를 들면 활성수소원자를 갖는 폴리에스테르, 폴리에스 -태르글리콜, 폴리아크릴레이트, 폴리아미드 등과의 반응에 의해 생성되는 고분자 화합물로 이루어지는 것과 그들의 혼합물 혹은 그들의 적어도 한종류를 주성분으로 하는것을 예시할 수 있다.

본 발명 감압접착제층에 있어서는 상기 예시와 같이 접착제를 적당히 선택해서 이용할 수 있으나 압착조작후 빨리 높은 접착력이 일어나도록 하고 싶은 경우는 비교적 유연한 접착제를 이용하며, 압착 조작후 비교적 천천히 접착력이 나타나게 하고 싶은 경우는 비교적 단단한 접착제를 이용하는 것이 좋다. 더우기 접착제의 유연함의 정도는 초기접착성, 고체입자의 입자사이즈 조건 및 양 등에 의해서도 적당히 선택할 수 있으며, 넓은 범위에서 변경가능하다.

예를 들면 JIS 20237에 나타나는 태크?(球轉法)이 1~25의 것이 바람직하게 쓰이며 더욱 바람직하게는 태크 5~20의 것이 사용된다.

본 발명의 감압접착제층은 여러가지 모양으로 감압접착 구조물의 접착제층으로 유리하게 이용할수 있다. 예를 들면 감압접착제층의 한쪽면에 해당 층의 두께 미만의 입경으로 그 평균입경은  $10\mu$ 미만이며 이접착성의 비중공고체입자 분산층을 가지며, 그 위에 박리지층을 구비하고 다른 면에는 태이프, 필름, 시트상과 같이 임의의 기재를 가지며 해당 박리지층을 제거하고 상기 분산층을 설치한 쪽을 피접착기체의 표면에 압착하는 것에 의해, 첩착 후 해당 기재를 표면에 가지도록 첩착하는 모양의 감압접착시트상 구조물로서 이용할 수 있다. 또 예를 들면 감압접착제층의 양면에 상기의 비중공고체압자의 분산층 및 박리지층을 각각 설치하여 한쪽 박리지층을 제거하고 이어 다른쪽 박리지층을 제거하여 다른 피첩착기체의 표면에 압착한다. 이렇게 하여 2개의 피첩착기체를 본발명 감압접착제층을 사이에 두고 붙이는 모양의 감압접착 시트상 구조물로서 이용하는 것도 가능하다. 그 외 감압접착제층을 이용할 수 있는 임의의 모형에 이용해도 좋다.

상기 기재의 예로서는 예를 들면 플라스틱류, 종이류, 직물류, 금속류, 箔(금속을 종이처럼 얇게 편것), 필름, 시트상 등과 같은 시트상 기재를 예시할 수 있으며 이것들은 착색시트, 인쇄 그의 장식시트와 같이 임의의 색조 및 문자, 모양, 도안 등을 가질 수 있다. 본발명의 감압접착제층에 있어서는 기술한 대로 종래제안에 있어서의 깨지기 쉬운 또는 찌그러질 가능성이 있는 비접착성 고체 중공기체입자의 균일분포층이나 비접착성 무른 보호외피로 덮인 소돌기를 설치한 접착제층과는 달리, 감압접착제층의 두깨미만의 입경으로 그 평균입경이  $10\mu$ 미만이며 또한 이접착성(비접착성 내지초기접착성을 높일 수 없는 실질적으로 비접착성)의 비중공고체입자가 사용된다.

고체입자의 입경이 감압접착제층의 두째 미만이며 그 평균입경이  $10\mu$ 미만인 것은 특별한 제조공정을 거쳐 제조할 필요가 있으며 또한 高價의 중공기구입자가 아니라 보통의 비중공고체입자와서로 어울려 압착조건하에서 부서진다거나 찌그러질 위험이 없다. 따라서 접착제층의 첩착측표면에 잔류할 위험도 없으며, 압착조작에 의해 감압접착제층내에 무작위로 매몰분산시켜 오히려 바람직한 충전재로 작용하는 경향을 나타낸다. 그리고 이 경향이 기술한 바와 같이 본발명의 감압접착제층이나타내는 독특하고 특이한 경시적 접착력 및 그 중대율이 현저하고 단기간의 중대에 영향을 주고 있는 것처럼 생각된다.

상기의 비중공고체입자의 평균입경은  $10\,\mu$ 미만, 바람직하게는 약  $6\,\mu$ 이하이다. 더욱 바람직하게는 약  $5\,\mu$ 이하이며, 더 좋은 것은 약  $0.001\,\mu$ 이상, 약 $3\,\mu$ 이하, 그보다 더 좋은 것은 약  $2\,\mu$ 이하이다. 평균입경은  $10\,\mu$ 이상 커지면 압착하는 데 보다 큰 압력이 요구된다든가, 접착제충의 첩착측의 표면에 잔류하는 기회가 늘어나 접착력의 중대에 지장이 일어난다. 또한 평균입경이 과대해지면 압착후의 기재표면의 매끄러움이 떨어지고 거칠고 울퉁불퉁한 요철을 발생시키는 등 트러블이

생기므로 본발명에 있어서는 평균입경 10μ미만의 입자가 사용된다.

이같은 이접착성의 비중공고체입자는 상기의 입자크기 조건을 만족시키는 한, 즉 해당 입자크기 조건을 만족시키더라도 한층 부서지기 쉽거나 또는 찌그러지기 쉬운 특수한 종류의 입자가 아닌 한 그 종류에 특별한 제약없이 이용이 가능하나 상기의 입자크기 조건과 압착조건하에서 비교적 잘 깨지지 않고 찌그러지지 않는 종류의 것을 선택, 이용하는 것이 바람직하다. 이같은 고체입자의 예로서는 예를 들면 탄산칼슘, 탄산바륨, 황산칼슘, 황산바륨, 황산알루미늄, 이황화몰리브덴, 산화티탄, 수산화알루미늄, 알루미나, 실리카, 산화마그네슘, 산화칼슘, 수산화칼슘, 산화제1철, 산화재2철, 그외의 무기질 고체입자, 예를 들면 경화고무, 에보나이트, 리그닌?/패놀수지, 스티렌수지, 멜라민수지, 그외의 수지류와 같은 유기질 고체입자 등을 들 수 있다. 이들은 단독사용 뿐 아니라 여러개로 병용하여 사용하는 것도 가능하다.

본 발명의 감압접착제충에 있어서는 전기(前記)입자 사이즈 조건을 만족하는 상기의 예시와 같이 비중공고체입자가 감압접착제충의 적어도 한쪽 표면성 내지 표면충에 일제히 분산된 분산충을 갖는다. 여기서 '분산'이라 칭하는 것은 규칙적이고 균일하게 분포될 필요가 없음을 의미하며, 거시적으로 일제히 분산하는 것으로 충분하다. 종래의 제안에서와 같이 그러한 분포에 특별한 주의를 줄 필요가 없으며 예를 들면 분타기(粉打機)와 같은 수단으로 감압접착제충 표면에 분타(粉打)된 상태로 좋다. 비중공고체입자의 사용량을 감압접착제의 경연(硬軟)정도, 해당 접착제충의 두꼐, 사용하는 고체입자의 입자사이즈 조건 및 종류, 접착제충 표면에서의 분산상태, 소망 초기접 착력에 따라서 쉽고 적당히 선택결정할 수 있는 것이다.

본 발명의 강압접착제충에 있어서는 상술한 바와 같이 본발명에 특정지어진 미세한 비중공고체입 -자의 분산충이 감압접착제충의 표면상 내지 표면충에 설치되어 있으나, 그 모양을 모델도적 확대 단면도로서 첨부도면에 나타낸다.(단면사선으로 생략하여 나타내고 있다.)

첨부도면 제1a도에서 다수의 비중공고체입자는 감압접착제충1의 표면상에 고체입자의 분산충을 형성하고 있다. 그 모양을 한층 모형적으로 제1b도에 나타내고 있다. 또 제2a도에 있어서는 다수의 비중공고체입자의 일부는 감압접착제충1중에 때몰되어 다른 부위가 표면상에 돌출한 상태로 더우기 다른 일부는 표면충 부근에 때몰된 상태로 고체입자의 분산충을 형성하고 있다. 이런 모양을 한충 모형적으로 나타낸 것이 제2b도이다. 제3a도에서 다수의 비중공고체입자는 그 일부분이 접착제충1 속에 때몰되어 다른 부분이 표면상에 돌출한 상태로 고체입자의 분산충을 형성하고 있으며, 이런 모양은 한충 모형적으로 제3b도에 나타나고 있다. 제4a도에 있어서는 다수의 비중공 고체입자는 표면충에 거의 때몰된 상태로 고체입자의 분산충을 형성하고 있다. 본 발명의 감압접착제충의 제작에 있어 해당 충의 표면상 내지 표면충에 비중공고체입자를 일제히 분산시키는 수단으로는 특별한 제약이 없다. 예를 들면 보통의 분타기(粉打機), 분말분무기 등과 같이 분산부여할 수 있는 수단을 이용할 수 있다. 혹은 적정한 분산매액 속에 고체입자를 분산시킨 슬러리를 도포하여 건조시키는 수단, 파잉량의 고체입자를 분포시킨 후 브러시상 외의 적당한 스크랩수단으로 남은 입자를 제거하는 수단, 그외 적당한 수단을 이용할 수 있다. 고체입자는 감압 접착제층의 표면에 직접 도포해도 좋으며, 혹은 박리지 등의 위에 분포시킨 후에 접착제층에 전착 (轉着)시켜도 좋다.

본 발명의 감압접착제층의 첩착에 있어서 압착조작을 위한 가압조건은 임의의 수단으로 부여할 수 있다. 예를 들면 手壓고무를 가압, 스퀴지 가압 등 임의의 가압수단으로 압착할 수 있다. 종래품에서는 고체중공기구나 보호외피를 깨뜨리는데 필요한 압력을 부여할 필요가 있으며, 그를 위한 배려가 요구되었으나 본발명품에 있어서는 그같은 특별한 배려는 필요없으며 압착조작도 쉽다.

시트狀 기재상에 본발명의 감압접착제충을 가지는 감압접착시트를 제조하는데 있어서는 본발명에

특정지위진 입자사이즈 조건을 충족시키는 비중공고채입자를, 감압접착제충의 적어도 한쪽표면상 내지 표면층에 분산시키는 수법을 부가하는 외에 일반적인 감압접착시트의 제조수법에 따라 제조 할 수 있다. 예를 들면 공정지(일반적으로 박리지가 이용된다)상에 전술한 바와 같이 분타기(粉打 機) 외의 적당한 수단으로 고체입자를 분산시키며 常法에 따라 그 위에 감압접착제를 도포하고 그 위에 적당한 기재시트를 붙이는 간단한 수단으로 제조할 수 있다.

그러나 제품의 저장 중 어떠한 압력에 의해 접착제표면의 이접착성고체미립자가 접착제 속으로 분산하는 것을 방지하기 위해 박리지를 붙인 제품형태를 취하는 것이 일반적으로 바람직하다. 이하 실시예를 들어서 본발명의 몇가지 예를 상세하게 설명한다. 또한 이하에서 "部"는 특기하지 않는 한 중량부를 나타낸다.

#### **=** 실시 예1

평균입자지름 약 0.6  $\mu$ 의 미립자 탄산칼슘(日東粉化공업주식회사제, 상품명「TNCC+410」)을 박리지 (四國재지주식회사제, 상품명「KOM-11」) 위에 분산시켰다. 분산은 박리지 위에 탄산칼슘을 과잉하게 뿌리고 브러시로 표면상에 균일하게 분포시킨 후 과잉분을 스크랩을 이용하여 완성했다. 이때의 탄산칼 슘의 분포량은 약 1g/m'였다.

다음으로 이 위에 아크릴계 점착제(닛세쯔주식회사제)100부, 가교제(일본폴리우례탄 공업주식회사제, 디이소시아네이트계)1부, 초산에틸15부를 혼합시킨 것을 고형분으로 30g/m'의 두께가 되도록 도포하여 건조시켰다. 접착제충 두께는 평균 약 30 μ였다.

더우기 이 점착제충 위에 염피비룸?(일본카바이드공업주식회사제, 상품명「하이에스페인트」)를 압착하 여 감압접착성시트를 얻었다. 이 감압접착성시트에 관하여 본발명의 효과를 조사했다. 이 결과를 표1로 나타낸 것처럼 초기 접착력이 충분히 적으며, 피착채상에서의 이동이 자유롭고 또한 압착 후는 접착력 이 충분히 발휘되어 나아가서는 시트의 표면상태도 때우 매끄러운 본 발명의 목적을 충분히 달성시킬 수 있는 감압점착성 시트가 얻어짐을 알 수 있다.

## 실시 예2

평균입경 약 6μ의 미립자탄산칼슘(일동분화공업주식회사재, 상품명「NCC+45」를 사용한 이외는 모두 실시예1과 마찬가지의 방법으로 감압접착성시트를 얻었다. 이 감압접착성시트에 관해 실시예1과 마찬가 지의 시험을 행하여 본발명의 효과로 조사한다. 표1에 나타난 것과 같이 압착후의 경시적인 접착력증대 율이 실시예1보다도 약간 낮은 감압접착성시트를 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 초기접착성시트의 표면 상태 등은 실시예1과 마찬가지로 때우 양호하였다.

## ■ 실시 예3

평균입경 약1  $\mu$ 의 수산화알루미늄(소화경금속주식회사, 상품명「하이드라이트H-42」)를 사용한 이외에 는 모두 실시예1과 마찬가지 방법으로 감압접착성시트를 얻었다.

이 감압접착성시트에 관하여 실시예1과 마찬가지의 시험을 행하여 본발명의 효과를 조사했다. 표1에 나타낸 것과 같이 압착후의 경시적인 접착력증대율이 실시예1과 실시예2의 중간정도인 감압접착성시트 가 얻어짐을 알 수 있었다. 초기접착성, 시트의 표면상태 등은 실시예1과 마찬가지로 매우 양호하였다.

#### ■ 비교 예1

평균입경 약 25μ의 수산화알루미늄(소화경금속주식회사제, 상품명「하이드라이트h-21」을 사용한 이외에는 모두 실시예1과 같은 방법으로 감압접착성시트를 얻었다.

이 감압접착성시트에 관하여 실시예1과 마찬가지의 시험을 행하여, 실시예와 효과를 비교했다. 표1에 나타낸 것과 같이 본비교예의 감압접착성시트는 실시예에 나타낸 감압접착성시트와 비교하여 현저하게 압착후의 경시적인 접착력증대율이 낮으며 압착1시간후에도 접착력은 0.08kg f/cm로 피착체에서 때어내기 쉬우며 비실용적인 것이었다. 나아가서 시트의 표면상태도 나쁘며 감압접착성시트로서는 전혀부적한 것이었다.

#### ■ 비교 예2

아크릴계점착제(닛세쯔주식회사제)100부, 가교제(일본폴리우레탄공업주식회사제, 이소시아네이크계)1부, 초산에틸15부를 혼합한 점착재용액에 실시예1에서 사용한 것과 같은 평균입자지름 약0.6  $\mu$ 의 미립자탄 산칼슘1.2부를 첨가하여 초산칼슘이 충분히 분산할 때까지 혼합하였다.

다음으로 이 분산액을 실시예1과 같은 박리지 위에 고형분으로  $30\,\mathrm{g}/\mathrm{m}$ 의 두깨가 되도록 도포하여 건조시켰다. 접착제층 두께는 평균 약  $30\,\mu$ 로 탄산칼슘 분포량은 약 $1\,\mathrm{g}/\mathrm{m}$ 였다. 또한 이 점착제층 위에 실시예1과 같은 염피비룸을 압착하여 감압접착성시트를 얻었다.

이 감압접착성시트에 관하여 실시예1과 같은 시험을 행하여 실시예와 효과를 비교했다.

본비교예의 감압접착성시트는 실시예에 나타낸 감압접착성시트와 비교하여 초기접착력이 극히 높으며 피착채상에서의 이동이 매우 부자유스럽고 첩착위치를 맞추는 것이나 소망첩착부위에의 이동이 매우 곤란했다.

접착제층의 표면에 중공기구를 분포시킨 감압접착성시트의 한 예로서 상품명「Control-Tac 180 - 10」에 관하여 실시예1과 같은 시험을 하여 본발명품과 성능을 비교했다.

표1에 나타낸 것과 같이 본비교예의 감압접착성시트는 본발명의 감압접착성시트와 비교하여 초기접착성이 떨어지고, 접착력의 경시적인 증대율이 낮으며 또한 시트의 표면상태도 극히 나빠 성능적으로 훨씬 뒤떨어진 것임을 알 수 있었다.

## ■ 참고 예

일반 접착성시트의 한 예로서 주식회사 中川캐미컬제 상품명, 「컷팅시트 터프컬」에 관하여 실시예1과 시험을 행하여, 본발명품과 성능을 비교했다.

표1에 나타낸 것과 같이 본참고예의 접착시트는 본발명의 감압접착성시트와 비교하여 초기접착력이 매우 높으며 피착체상에서의 이동이 매우 부자유스러워 첩착부위 맞추기나 소망첩착부위에의 수정이동이 매우 어려운 것임을 알 수 있었다.

또한 표1에 나타낸 시험은 모두 下記에 따라 25℃, 65%습도 상태에서 실시했다.

	비접작성소재		指觸耳三	루프티크	피접착상 에서의	접착력(kg/cm) 압착후				압착후의 기재 표면상태	
	소 계	평균입경(μ)		루프 <b>대</b> 크 (gf/cm)	에서의 이동성	1분	10분	1시간	34시 간	7일	
		0.6	0	0	0	0.03	0.16	0.37		0.75	0
실시예1	탄산칼슘		0	0	0	0.01	0.08	0.24	0.47	0.60	0
2	탄산칼슘	6		<u> </u>	0	0.03	0.12	0.30	0.58	0.70	0
3	수산화알루미늄	1	0	0	-	1			0.18	0.27	×
비교예1	수산화알루미늄	2.5	0	0	<u> </u>	0.01	0.02	0.00	0.20	-	
	<b>탄산칼슘</b>	0.6	×	420	×	_		<u> </u>	Ι	-	<u> </u>
2			+ ×	370	Δ	0.40	0.43	0.48	0.51	0.59	×
3	중공기구	약40			×	0.54	0.57	0.61	0.66	0.72	
참고예	-		×	?(판독불가)	1			1		1	

#### A) 指觸태크

시험면을  $100 \times 100$ mm로 절단하여 박리지를 벗긴 후 접착재층 표면에 손가락을 대고 접착상태를관찰했다.

- 평가는 ○, ×, △의 3단계 평가로 행하였다.
- 접착 거의 없음
- △ 약간의 접착이 일어나고 있으며 시험편(片)이 손가락에 착 붙는다. 그러나 시험편을 그대로 들어올리는 일은 불가능.
- × 접착 大, 시험편은 손가락에 완전히 붙으며 그대로 시험편을 들어올리는 것도 가능

#### B) 루프태크

시험은 주식회사 동양폴드윈제 텐시론 만능시험기 : 모델UTM-4를 사용하여 실시했다.

시험편을 20×50mm로 절단하여 박리지를 벗긴 후, 접착면을 외측으로 하여 양단15mm를 합하여 텐시론의 체크에 끼워넣어 원주20㎜의 루프를 만든다.

다음으로 JIS Z-0237로 규정되는 연마한 SUS304강판을 300mm/min의 속도로 상승시켜 루프와 접촉시 킨다. 그 때 SUS강판에서 체크 최하부까지는 5mm가 되도록 설계한다.

SUS강판의 상승이 종료하면 시험편은 루프가 눌리고 찌그러진 상태에서 SUS강판과 접촉하게 된다.

- 이 상태에서 10초간 정지상태를 가지며 그 후 거의 300mm/min의 속도로 SUS강판을 하강시켰다. 이 때 의 SUS강판과 시험편간의 접착력을 가지고 루프태크가 되었다.
- C) 피착채상에서의 이동성

시험면을 25×150m로 절단하여 박리지를 벗겨, 접착면을 하측으로 하여 아크릴도장판(일본태스트패널 공업주식회사제) 위에 둔다.

시험면을 손으로 좌우로 움직여 이동의 자유성을 조사했다. 평가는 ○, ×, △의 3단계평가로 행했다.

- 피착채상에서 시험편을 자유롭게 움직이는 것이 가능
- △ 부분적으로 접착력이 나타나며, 시험편의 이동이 부자유
- × 시험편의 이동곤란

#### D) 접착력

시험편을  $10 \times 200$ mm로 절단하여 박리지를 벗긴 후 JIS Z - 0237로 규정된 압착장치를 사용하여 아크릴도장판(일본테스트패널공업주식회사제) 위에 압착했다.

소정시간이 경과한 후 텐시론 만능시험을 행하여 180° 때어내기 접착력을 측정했다. 다만 인장강도는 200mm/min에서 행하였다.

- E) 압착후의 기재의 표면상태 육안으로 표면의 조활상태를 관찰한다.
- 매끄럽고 양호
- △ 매끄러움은 덜하지만 눈에 띄게 두드러진 요칠상태는 없다.
- × 조면요철상대가 눈에 띈다.

#### 4. 도면의 간단한 설명

첨부도면 제1a도 ~ 제4a도는 본발명에 있어서 미세한 비중공고체입자의 분산층이 감압접착제층의 표면상 내지 표면층에 설치된 모양의 몇가지 상태를 나타낸 모델도적 확대단면도(도면사선은 생략)이며 제1b도 ~ 제4b도는 이것들을 한층 모형적으로 나타낸 같은 단면도 (단면사선은 생략)이다.

